

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221367
(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.CI.

C04B 35/565
// F01D 5/28

(21)Application number : 08-052311
(22)Date of filing : 15.02.1996

(71)Applicant : CHICHIBU ONODA CEMENT CORP
(72)Inventor : UZAWA MASAMI
OSONO KOICHI

(54) CONDUCTIVE SILICON CARBIDE MATERIAL COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a SiC material composite material high in tenacity by mixing carbon or a carbon-containing compd. to a powdery mixture of the SiC and the one of more than one kind among a boride of Ti, Zr, Nb, Ta, Cr and Mo and burning the mixture.

SOLUTION: 0.5-10 pts.wt. (expressed in terms of carbon in weight) carbon or carbon-containing compd. such as phenol is added and mixed to 100 pts.wt. powdery mixture of 60-95vol% SiC powder having about $\leq 3\mu\text{m}$ grain size and 5-40vol% boride more than one kind among TiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, CrB and MoB and having about $\leq 30\mu\text{m}$ grain size. This mixture is compacted, burned at about 1900-2300° C for about 15-60min in an inert gas atmosphere such as argon, then, the burned mater is cooled to room temp. by a speed of about 50° C/min, and a conductive SiC material composite material being a sintered body in which the boride is dispersed in a continuous SiC substrate and the carbon having a graphite structure is present in an intercrystalline phase is obtained. And the material is subjected to HIP treatment at about 1800-2000° C and about 100-2000atm pressure in an Ar gas atmosphere and the sintered body having about $\geq 95\%$ relative denseness is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's withdrawal
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 07.12.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221367

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 35/565
// F 0 1 D 5/28

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 4 B 35/56
F 0 1 D 5/28

技術表示箇所

1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-52311

(22)出願日 平成8年(1996)2月15日

(71)出願人 000000240
秩父小野田株式会社
東京都港区西新橋二丁目14番1号
(72)発明者 鵜澤 正美
千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小
野田株式会社中央研究所内
(72)発明者 大園 浩一
東京都港区西新橋二丁目14番1号 秩父小
野田株式会社内

(54)【発明の名称】導電性炭化珪素質複合材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた高温耐酸化性と高い韌性を有し、且つ通常の金属材料よりも広い範囲の電気伝導度から任意の電気伝導度を有することができる導電性材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物1種以上と、炭化珪素と炭素との混合物を焼結し、焼結最高温度から約50°C/分以下の冷却速度で冷却することにより得た前記硼化物と炭化珪素とグラファイト構造の炭素を含む複合焼結材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素60～95体積%と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5～40体積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量換算で0.5～10重量部加えてなる混合物を焼結したものであって、連続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ粒界相にグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料。

【請求項2】 炭化珪素60～95体積%と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5～40体積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量換算で0.5～10重量部加えてなる混合物を1900～2300°Cで焼結し、これを該焼結温度から約50°C/分以下の冷却速度で冷却したものであって、連続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ粒界相にグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法。

【請求項3】 焼結が加圧焼結であることを特徴とする請求項2記載の導電性炭化珪素質複合材料の製造方法。

【請求項4】 請求項2又は3の何れかの製造方法で作製した導電性炭化珪素質複合材料を、カプセル封入せずに、不活性ガスを圧力媒体とし、圧力1000気圧以上、温度1800～2000°CでHIP処理することを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は高韌性及び高強度を有し、かつ抵抗値を可変できる導電性炭化珪素質複合材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化珪素はセラミックス系の材料の中でも特に高温下で優れた強度と耐酸化性を示すため、自動車エンジン、ガスタービンなどの比較的過酷な環境下で用いる高温構造材料として注目されてきた。しかし、その電気抵抗は $10^4 \Omega \cdot cm$ オーダーと高く、通電性が殆ど無い為、安価で生産性が高い放電加工を行うことが出来ず、加工部品としての生産コストはかなり高いものとなり、更にはセラミックス系材料の中では韌性がかなり低く、この脆さも加わって、実用部材適応への大きな障害となっている。一方、金属材料は導電性があるので放電加工はできるものの、高温強度や耐酸化性の点では炭化珪素などのセラミックス材料に比べるとかなり劣り、また材料が発現できる電気抵抗値の選定も極めて限られた範囲でしか実現できなかった。この為、例えば1000°Cを越えるような高温の酸化性雰囲気でも安定して使用できる機械的特性を有する導電性材料が望まれて

いた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、金属材料では得ることの出来ない高温強度と耐酸化性を有すると共に炭化珪素焼結体よりも高い韌性値を示し、且つ通常の金属材料よりも広い範囲の電気伝導度から任意の電気伝導度を付与できる導電性材料及びその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは種々研究を行った結果、炭化珪素に導電性を有しました化学的にも安定なチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の群より選ばれた1種または2種以上からなる粒子を分散させ、且つ粒界部に少なくともグラファイト構造を示す炭素を析出させた複合焼結体とすることで、優れた韌性や高温強度を示し、且つ高い電気伝導性を有することができ、更にその電気伝導度は一般的の金属材料よりも広い抵抗値の範囲から比較的微細なオーダーで変化させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち本発明は、炭化珪素60～95体積%と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5～40体積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量換算で0.5～10重量部加えてなる混合物を焼結したものであって、連続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ粒界相に少なくともグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料である。

【0006】 また本発明は、炭化珪素60～95体積%と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか1種以上を5～40体積%含む混合粉末100重量部に、炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量換算で0.5～10重量部加えてなる混合物を1900～2300°Cで焼結し、これを該焼結温度から約50°C/分以下の冷却速度で冷却したものであって、連続する炭化珪素基材相中に前記硼化物相が分散し、且つ粒界相にグラファイト構造の炭素が存在する焼結体であることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法である。

【0007】 また本発明は、前記焼結が加圧焼結であることを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法である。

【0008】 また本発明は、前記何れかの製造方法に於いて作製した導電性炭化珪素質複合材料を、カプセル封入せずに、不活性ガスを圧力媒体とし、圧力1000気圧以上、温度1800～2000°CでHIP処理することを特徴とする導電性炭化珪素質複合材料の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で原料として用いる炭化珪素は、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粉末が焼結性や焼結体の強度向上の点から望ましく、その結晶構造は α 型、 β 型の何れでも良いが、望ましくは β 型が比較的焼結しやすいので良い。また更に、焼結性を向上させる目的で、公知の焼結助剤である金属アルミニウムや酸化アルミニウムを約 0.5 ~ 3 重量% 添加した炭化珪素粉末を用いることができるが、他の不純物は高温時の性状低下に繋がったり、電気抵抗に影響を及ぼすことがある為、混入を避けるのが望ましい。特に、粉末状の炭化珪素は空気中で表面に二酸化珪素が生成し易い為、事前に沸化水素酸などで洗浄し、粉末表面の二酸化珪素を除去したものを使用するのが望ましい。この炭化珪素の原料粉末混合物に対する配合量は 60 ~ 95 体積% とする。尚、金属アルミニウムや酸化アルミニウムの焼結助剤を添加した炭化珪素を用いる場合は該助剤を含んだ炭化珪素の配合量とする。

【0010】本発明で原料として用いるチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物は、概ね純度が 95 % 程度以上であれば良く、その粒径は最大 $30 \mu\text{m}$ 以下とするのがより高い強度、韌性を焼結体に付与させる上で望ましい。その粉末混合物に対する配合量は前記硼化物の何れか 1 種以上を 5 ~ 40 体積% とする。配合量が 5 体積% 未満では、複合化の効果が乏しくなり韌性の向上が殆ど見込まれないので好ましくなく、また 40 体積% を越えると高温での耐酸化性が低下するので好ましくない。

【0011】本発明はこのようなチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか 1 種以上と炭化珪素を含む原料混合粉末 100 重量部に、更に炭素若しくは炭素を含む化合物を炭素重量換算で 0.5 ~ 10 重量部加えたものである。ここで加えるべき炭素としては、望ましくは結晶質グラファイト構造の炭素粉末が良いが、例えばカーボンブラックなどの炭素粉末を使用することもできる。更には直接炭素粉末を使用せずに炭素源として、加熱段階で炭素以外の成分が分解離脱可能な炭素を含む化合物を用いても良い。このような炭素を含む化合物としては、例えばフェノール又はその樹脂、タール、フラン樹脂等を挙げができる。その添加量は、0.5 重量部未満では細かい電気抵抗の調整が困難となると共に緻密化もし難くなる為、また 10 重量部以上では、機械的性状が低下する為、何れも好ましくない。

【0012】本発明の導電性炭化珪素質複合材料は、前記のような炭化珪素と、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか 1 種以上、及び炭素若しくは炭素を含む化合物を混合し、該混合物を焼結したものである。この焼結体は緻密質であって、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンの硼化物の何れか 1 種以上の粒子が概

ね均一かつ非連続に分散された状態で、炭化珪素から成る連続した基材相中に強固に保持され、更に炭化珪素と導電性物質である金属硼化物との粒界相にはグラファイト構造の炭素が一般に約数十~百 n m の粒径で析出し、特に粒界の 3 重点部分では炭化珪素に対し溶解再析出した炭素が数 μm オーダーで存在しているものである。このような粒界部には少なくともグラファイト構造の結晶質炭素の他に、アモルファス状態の炭素が含まれていても良い。この複合材料の導電特性は金属硼化物と炭素の配合量によって所望の抵抗値となるよう調整でき、その範囲は概ね $1 \times 10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0013】次に本発明による製造方法の詳細を記す。原料及びその配合量を前記のごとく定めた混合物を、例えばボールミル中で低級アルコールや水、アセトン等の溶媒を用いた湿式混合により調整し、必要に応じて噴霧乾燥等で乾燥顆粒にした後、所望の形状に成形する。成形は、例えば金型成形や冷間等方加圧成形 (CIP) など比較的高密度の成形体が得られる方法であれば何れの成形手法でも良い。次いで該成形体を焼結する。焼結は、雰囲気調整可能な加熱装置を用いて、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で温度約 $1900^\circ\text{C} \sim 2300^\circ\text{C}$ で約 15 ~ 60 分間加熱する。加熱後炉内放冷、若しくは約 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下の冷却速度で少なくとも 1500°C 、より望ましくは室温近傍まで冷却することによって緻密質の導電性炭化珪素質複合材料を得ることができる。ここで炭素原料源として炭素を含む化合物を用いた場合は、炭素外成分の分解除去を円滑に進める為に不活性ガスフローとするのが望ましい。尚、温度 1900°C 未満では焼結が進行し難く、グラファイト構造の炭素が生成しないので好ましくない。また 2300°C を越えると過焼結となり機械的性質が劣化するので好ましくない。また、焼結体の加熱後の冷却が $50^\circ\text{C}/\text{分}$ を越える冷却速度では、グラファイト構造の炭素が析出し難くなるので好ましくない。

【0014】本発明の製造方法に於いては、前記焼結時の圧力は、常圧、即ち 1 気圧前後でも対応できるが、より高強度、高緻密を有する導電性炭化珪素質複合材料を得るには、好ましくは加圧焼結を行うのが良い。このような加圧焼結の方法としては、例えば公知のホットプレス法やガラス等のカプセルに封入した被焼成物を熱間等方加圧により焼結する方法 (カプセル HIP 法) を挙げることができる。

【0015】また、前記の如く一端常圧若しくは加圧焼結させた相対密度が約 95 % 以上の焼結体については、より高緻密かつより均質な性状のものとする為に、ガラスなどのカプセル内に封入せずに素体を直接、アルゴン圧力媒体中で温度約 $1800^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 、圧力 $1000 \sim 2000$ 気圧にて HIP 处理する、即ちカプセルフリー HIP 处理することもできる。尚、HIP 处理の温度が 2000°C を越えると強度低下に結びつく粒成長

が見られ、1800°C未満ではH I P処理の効果が殆ど見られないで好ましくない。同様に圧力1000気圧未満でもH I P処理の効果が殆ど見られないで好ましくない。

[0016]

【作用】本導電性炭化珪素質複合材料を構成する硼化ジルコニウムなどの金属硼化物粒子は、炭化珪素マトリックス中に均一に分散し、一般の金属材料よりも高い電気伝導度を付与すると共に、粒子分散強化の原理により材料の韌性値を大幅に向上することができる。また、本導電性炭化珪素質複合材料中の炭素は、主としていわゆるアモルファス状態とグラファイト結晶構造の2形態で存在し、前者は焼結助剤の作用を示し炭化珪素基材の焼結に寄与する。一方後者は、金属硼化物がその配合量の微量の変化に応じて抵抗値が大幅に変化するのに対し、その配合量の変化に応じての抵抗値の変化はかなり緩やかである。このように炭素は金属硼化物とは抵抗値調整機能が異なり、それ故、本導電性炭化珪素質複合材料硼化物は、金属よりも幅の広い抵抗範囲から所望の抵抗値を有するものを作製することができるにも拘わらず、その値は細かいオーダー迄比較的厳密に調整したものを作製することが可能である。

* [0017]

【実施例】

[実施例1] 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5μmのβ型炭化珪素(SiC)、粒径4μm以下で中心粒径が2.8μmの硼化チタン(TiB₂)、粒径5μm以下で中心粒径が2.1μmの硼化ジルコニウム(ZrB₂)、粒径5μm以下で中心粒径が2.3μmの硼化ニオブ(NbB₂)、粒径5μm以下で中心粒径が2.2μmの硼化タンタル(TaB₂)、粒径4μm以下で中心粒径が3.0μmの硼化モリブデン(MoB)、粒径4μm以下で中心粒径が2.9μmの硼化クロム(CrB)、及びフェノール(C₆H₅O₂H)を用いて、表1に記す配合割合の混合物をボールミル混合により作製した。該混合物は、それぞれ金型成形により成形し、各成形体は、電気炉を用い、約1.0~1.1気圧になるよう調整したアルゴン気流中2200°Cで20分焼結を行い、約15°C/分の冷却速度で約300°C迄冷却し、その後は約25°Cまで炉内放冷することにより緻密質の焼結体(本発明品1~12)を作製した。

20 [0018]

【表1】

*

		混合物配合量 (Kg)			曲げ強度 (MPa)		破壊靭性 MPa·m ^{1/2}	相対密度 %	電気抵抗 Ω·cm
		SiC	硼化物種・量	フューノル	常温	1000°C			
実 施 例 1	本発明品1	2.761	TiB ₂ · 0.630	0.035	570	550	4.3	98	30
	本発明品2	1.290	ZrB ₂ · 0.401	0.066	580	540	4.7	98	50
	本発明品3	1.926	ZrB ₂ · 2.438	0.098	590	580	5.3	97	0.05
	本発明品4	3.050	ZrB ₂ · 0.305	0.155	600	600	4.2	97	1500
	本発明品5	1.290	ZrB ₂ · 0.401	0.017	620	610	4.3	97	300
	本発明品6	1.280	ZrB ₂ · 0.401	0.338	570	570	4.3	97	0.02
	本発明品7	3.050	ZrB ₂ · 0.305	0.137	610	620	4.1	98	2000
	本発明品8	1.926	ZrB ₂ · 2.436	0.152	590	590	5.7	97	0.008
	本発明品9	2.729	NbB ₂ · 1.041	0.057	600	600	4.4	97	500
	本発明品10	2.729	TaB ₂ · 1.673	0.088	630	630	4.2	97	90
	本発明品11	2.568	CrB · 1.234	0.057	650	650	4.7	98	300
	本発明品12	2.600	MoB · 0.644	0.085	590	570	4.4	97	70

[0019] 得られた焼結体は、常温(約25°C)及び1000°Cでの大気中での曲げ強度(MPa)、常温での破壊靭性(MPa·m^{1/2})、相対密度(%)、及び常温での電気抵抗(Ω·cm)を測定した。その値を表1に合わせて記す。尚、曲げ強度はJIS-R1601に準拠した方法による三点曲げ強度を、破壊靭性はJIS-R1607に準拠したSEPB法で、相対密度はアルキメス法で、電気抵抗は4端子法によりそれぞれ測

定した。また結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調べたところ、何れの焼結体もTiB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂、MoB、CrBの何れか1種とβ型SiCとグラファイト型炭素の存在を確認した。

[0020] [実施例2] 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5μmのβ型炭化珪素1.29Kg、粒径5μm以下で中心粒径が2.1μmの硼化ジルコニウム0.40Kg、カーボンブラック0.063Kgか

らなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様のアルゴン気流雰囲気の電気炉、又はアルゴン雰囲気下でのホットプレス炉、又はアルゴン圧力媒体を用いたHIP装置によるカプセルHIP法により表2に記した条件で焼結し、各焼結最高温度から50°C/分の冷却速度で約300°C迄冷却し、その後は常温まで炉内放冷することで緻密質の焼結体（本発明品13～16）を作製した。得られた焼結体は、前記実施例1と同*

* 様の方法で、常温（約25°C）及び1000°Cの大気中での曲げ強度、常温での破壊靭性、相対密度、及び常温での電気抵抗を測定した。その値を表2に合わせて記す。また結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調べたところ、何れの焼結体もZrB₂とβ型SiCとグラファイト型炭素の存在を確認した。

【0021】

【表2】

		焼結温度 °C	焼結圧力 MPa	焼結方法	曲げ強度 (MPa)		破壊靭性 MPa·m ^{1/2}	相対密度 %	電気抵抗 Ω·cm
					常温	1000°C			
実	本発明品13	1900	—	常圧焼結	590	580	4.4	96	50
施	本発明品14	2300	—	常圧焼結	550	540	4.3	97	50
例	本発明品15	2000	30	ホットプレス法	650	600	4.7	99	60
2	本発明品16	2000	200	カプセルHIP	690	610	4.8	99	60

【0022】【実施例3】 前記実施例2で作製した本発明品13なる焼結体を、HIP装置中にカプセル封入せずに直接設置し、カプセルフリーHIP法によりアルゴン圧力媒体により1000気圧、1800°Cで30分HIP処理し、前記実施例1と同様の条件で冷却した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した各特性値は、常温大気中での曲げ強度が、680 MPa、1000°Cの大気中での曲げ強度は660 MPa、相対密度99%、常温での破壊靭性4.7 MPa·m^{1/2}、常温での電気抵抗3.1×10² Ω·cmであり、優れた靭性と導電性を示した。またこの焼結体の結晶相をX線回折及びラマン分光分析で調べたところ、ZrB₂とβ型SiCとグラファイト型炭素の存在を確認した。

【0023】【比較例1】 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5 μmのβ型炭化珪素3.08 Kg、粒径5 μm以下で中心粒径が2.1 μmの硼化ジルコニウム0.24 Kg、カーボンブラック0.06 Kgからなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様と同様の焼結及び冷却条件で焼結体を作製した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した各特性値は、常温大気中での曲げ強度420 MPa、1000°Cの大気中での曲げ強度400 MPa、相対密度96%、常温での破壊靭性3.9 MPa·m^{1/2}、常温

での電気抵抗20000 Ω·cmとなり、電気抵抗が高く、導電性に乏しいものとなった。

【0024】【比較例2】 弗化水素酸で予め洗浄処理した平均粒径0.5 μmのβ型炭化珪素2.56 Kg、粒径5 μm以下で中心粒径が2.1 μmの硼化ジルコニウム1.21 Kg、カーボンブラック0.004 Kgからなる混合物をボールミル混合により調整し、これを金型成形することで成形体を作製した。該成形体を前記実施例1と同様と同様の焼結及び冷却条件で焼結体を作製した。得られた焼結体の実施例1と同様の方法で測定した特性値は、常温大気中での曲げ強度210 MPa、相対密度91%となり、著しく緻密性に欠けるものとなつた。

【0025】

【発明の効果】 本発明の導電性炭化珪素質複合材料は、炭化珪素の靭性を大幅に向上させたものであり、高温でも比較的優れた機械的性状を安定して示すことができ、また良好な電気伝導性を有する。この電気伝導度は、本発明の製法によって、金属材料よりも広い電気伝導度の範囲から任意の電気伝導度を有するものを高精度で作製することができる。このような特徴から、本発明の複合材料は構造用部材としての活用の他に、比較的高熱となるような抵抗器、電気ヒューズ、温度センサーなどの機能材としても十分活用できる可能性がある。